



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :  C07C 69/54, 67/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/07485 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Juli 1990 (12.07.90)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/01548 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Dezember 1989 (15.12.89)  (30) Prioritätsdaten: P 38 43 930.1                      24. Dezember 1988 (24.12.88) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RITTER, Wolfgang [DE/DE]; Am Bandenfeld 74, D-5657 Haan (DE). SITZ, Hans-Dieter [DE/DE]; Widdeshovener Straße 48, D-4049 Rommerskirchen (DE). SPEITKAMP, Ludwig [DE/DE]; Tönisstraße 13, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: IMPROVED PROCESS FOR PRODUCING ESTERS OF (METH)ACRYLIC ACID OF POLYHYDRIC ALCOHOLS (III)  (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERTEN HERSTELLUNG VON (METH)ACRYLSÄUREESTERN MEHRWERTIGER ALKOHOLE (III)  (57) Abstract  In a process for producing esters of (meth)acrylic acid of polyvalent alcohols, the reagents are converted in the presence of acidic esterification catalysts, sterically blocked phenol compounds being added as polymerization inhibitors. The process is characterized in that tocopherols, some of which are preferably alpha-tocopherols, are used as sterically blocked phenol compounds. The reaction mixtures are preferably liquid at the reaction temperature and are essentially free from solvents and/or azeotropic entrainers, the water of condensation being removed from the gaseous phase in the reaction chamber.  (57) Zusammenfassung  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von sterisch gehinderten Phenolverbindungen als Polymerisationsinhibitoren. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als sterisch gehinderte Phenolverbindungen Tocopherole und dabei bevorzugt wenigstens anteilsweise alpha-Tocopherol einsetzt. Vorzugsweise arbeitet man mit bei Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen, die wenigstens weitgehend frei sind von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln, wobei insbesondere das entstehende Kondensationswasser aus der Gasphase des Reaktionsraumes abgezogen wird.			
BEST AVAILABLE COPY			

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

"Verfahren zur verbesserten Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole (III)"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polyfunktionellen Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen - im folgenden auch als (Meth)acrylsäureester bzw. Poly(Meth)acrylsäureester bezeichnet - durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch.

(Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole insbesondere aus der Gruppe der 2- bis 4wertigen aliphatischen gesättigten Alkohole und deren Oxalkylierungsprodukte finden zunehmende Bedeutung als hochreaktive Bestandteile in strahlenhärtenden Systemen. Solche polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester können beispielsweise als Lackrohstoffe für die Elektronenstrahlhärtung oder als Bestandteil von UV-Licht-härtenden Druckfarben oder entsprechenden Überzugslacken, Spachtel, Form- oder Vergußmassen sowie in Klebstoffen, insbesondere anaerob härtenden Klebstoffen Verwendung finden. Ihre Herstellung ist allerdings nicht problemlos. Gefordert werden insbesondere farblose Produkte mit geringer Säurezahl und hoher Lagerstabilität, die praktisch auch keinen Eigengeruch aufweisen. Eine destillative Reinigung der (Meth)acrylsäureester der hier betroffenen Art scheidet in aller Regel aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes und ihrer hohen Reaktivität aus. Die Produkte sollen also unmittelbar als möglichst farblose Reaktionsprodukte der Veresterung anfallen. Die Durchführung der Veresterungsreaktion fordert die Mitverwendung

. . . .

hochwirksamer Inhibitoren, die ihrerseits keine unerwünschten Nebenreaktionen, beispielsweise Verfärbungen, auslösen.

Zur Herstellung solcher polyfunktioneller (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole besteht umfangreiche Vorliteratur. Verwiesen sei insbesondere auf die deutsche Offenlegungsschrift 29 13 218 und die darin zitierte einschlägige Literatur. So ist es aus der DE-AS 12 67 547 und aus der Zeitschrift "Chem. and Ind." 18 (1970), 597, bekannt, polyfunktionelle (Meth)acrylsäureester durch azeotrope Veresterung der (Meth)acrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von azeotropen Schleppmitteln sowie von sauren Katalysatoren und Polymerisationsinhibitoren herzustellen. Als Polymerisationsinhibitoren wurden vorgeschlagen Phenole, Phenolderivate, Kupfer, Kupferverbindungen oder Phenothiazin. Als saure Katalysatoren werden organische oder anorganische Säuren oder saure Ionenaustauscher eingesetzt, wobei p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure bevorzugt sein können. Die Veresterung erfolgt insbesondere bei Temperaturen von 40 bis 120 °C. Geeignete azeotrope Schleppmittel für die Entfernung des Reaktionswassers sind aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische mit Siedebereichen innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen.

In der genannten DE-OS 29 13 218 wird vorgeschlagen, die azeotrope Veresterung in Gegenwart mindestens eines organischen Esters der phosphorigen Säure zusätzlich zu einem mitverwendeten Inhibitor auf Phenolbasis durchzuführen. Zwingend wird allerdings auch hier die Mitverwendung mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Siedepunkt im Bereich von 40 bis 120 °C gefordert. Das entstehende Reaktionswasser soll mittels dieser Schleppmittel azeotrop ausgekristallisiert werden. Die Reaktionsdauer

. . .

- 3 -

wird nach den Beispielen dieser Druckschrift mit 10 bis 18 Stunden angesetzt.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, Reaktionsbedingungen für die hier betroffene Veresterungsreaktion zu ermitteln, die einerseits zu einer substantiellen Abkürzung der Reaktionsdauer führen können, andererseits aber die Qualität der entstehenden Veresterungsprodukte und insbesondere die hohe Farbqualität nicht negativ beeinflussen. Die Erfindung will weiterhin darauf verzichten können, vergleichsweise komplexe Inhibitorsysteme derart einsetzen zu müssen, wie sie in der genannten DE-OS 29 13 218 beschrieben sind. Es soll dabei erfindungsgemäß auch möglich sein, den im praktischen Einsatz gewünschten Applikationsinhibitor der hier betroffenen hochreaktiven Systeme gleichzeitig schon als Reaktionsinhibitor bei der Synthese der polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester einzusetzen.

Die Erfindung geht dabei unter anderem von der Erkenntnis aus, daß vergleichsweise hochreine Veresterungsprodukte als unmittelbare Verfahrensprodukte selbst dann erhalten werden können, wenn auf die Mitverwendung von Verdünnungsmitteln bzw. azeotropen Schleppmitteln verzichtet wird und daß es unter den Bedingungen des lösungsmittelfreien Arbeitens sogar möglich ist, vergleichsweise schärfere Veresterungsbedingungen einzusetzen, die zu einer beträchtlichen Abkürzung der Reaktionszeit führen. Voraussetzung hierfür ist insbesondere, daß der richtige Polymerisationsinhibitor gewählt und unter den nachfolgenden geschilderten Verfahrensbedingungen gearbeitet wird.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch deren Umsetzung mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von sterisch gehinderten phenolischen Verbindungen als

. . .

Polymerisationsinhibitoren. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als sterisch gehinderte Phenolverbindungen Tocopherole und dabei bevorzugt wenigstens anteilsweise alpha-Tocopherol einsetzt.

Tocopherole als Polymerisationsinhibitoren sind in der Literatur gelegentlich schon vorgeschlagen worden. Ein praktischer Einsatz ist bisher jedoch nicht bekanntgeworden. Als Vitamin-E kommt dieser Verbindungsklasse vielmehr eine ganz andere praktische Anwendung zu. Die Erfindung geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß die mit der eingangs geschilderten Aufgabenstellung verbundenen besonderen Probleme durch die Verwendung gerade dieser Tocopherole und insbesondere des Alpha-Tocopherols wirkungsvoll gelöst werden können. Tatsächlich hat sich gezeigt, daß beim Einsatz dieser Inhibitoren verschärfte Verfahrensbedingungen eingesetzt werden können, wie sie bisher nicht als brauchbar angesehen wurden. So wird in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit bei Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen gearbeitet, die wenigstens weitgehend frei von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln sind, wobei das Arbeiten in vollständiger Abwesenheit solcher flüssiger Hilfsmittel besonders bevorzugt ist. In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das bei der Veresterungsreaktion entstehende Kondensationswasser aus der Gasphase des Reaktionsraumes abgezogen.

Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, den Reaktionsraum mit einem Gasstrom zu durchspülen und diesen Gasstrom insbesondere dazu zu benutzen, das Kondensationswasser aus der Veresterungsreaktion aus dem Reaktor auszuschleusen. Bevorzugt wird dabei mit einem Gasstrom gearbeitet, der einen beschränkten Anteil an freiem Sauerstoff enthält. In Abhängigkeit von den jeweils gewählten Verfahrensbedingungen kann Luft oder ein an

. . .

Sauerstoff verarmtes Gasgemisch eingesetzt werden. Ein Beispiel der zuletzt genannten Art sind Stickstoff/Luft-Gemische. In aller Regel wird allerdings ein gewisser Gehalt an freiem Sauerstoff in dieser der Reaktionsmischung zugeführten Gasphase gewünscht. Diese beschränkten Sauerstoffmengen aktivieren in an sich bekannter Weise den Inhibitor während des Reaktionsgeschehens.

Der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches liegt im allgemeinen bei wenigstens etwa 1 Volumen-% und bevorzugt im Bereich von etwa 2 bis 20 Volumen-%. Aus Gründen der Reaktionssicherheit kann es dabei bevorzugt sein, mit Gehalten an freiem Sauerstoff in der unteren Hälfte des genannten Bereiches, also bis etwa 10 Volumen-% und bevorzugt bis etwa 7 Volumen-% zu arbeiten. Der Gasstrom wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in das flüssige Reaktionsgemisch eingespeist und kann dieses beispielsweise feinverteilt durchperlen. Es wird dabei zweckmäßigerweise mit begrenzten Mengen dieses Gasstromes gearbeitet, so daß kein unerwünscht hoher Austrag an Reaktionskomponenten - insbesondere der vergleichsweise leichter flüchtigen Säuren - stattfindet.

Der Polymerisationsinhibitor bzw. gegebenenfalls das Inhibitorgemisch wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise in Mengen von 200 bis 10000 ppm und bevorzugt im Bereich von etwa 300 bis 2000 ppm zugesetzt. Die Zahlenangaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gewicht des aus (Meth)acrylsäure und polyfunktionellen Alkoholen bestehenden Reaktionsgemisches.

Als zu veresternde Polyalkohole seien beispielsweise genannt: Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Trimethylolethan, Hexantriol-1,3,5 und Pentaerythrit. Erfindungsgemäß kommen als polyfunktionelle Alkohole insbesondere aber

. . .

auch die Oxalkylierungsprodukte dieser zuvor genannten polyfunktionellen Alkohole in Betracht, wobei hier den Oxethylierungsprodukten und/oder den Oxpropylierungsprodukten besondere Bedeutung zukommt. Kettenverlängerte polyfunktionelle Alkohole dieser Art können beträchtliche Mengen an Polyalkoxidresten enthalten, beispielsweise 1 bis 50 Mol, vorzugsweise etwa 1 bis 20 Mol Ethylenoxid pro g-Äquivalent an Hydroxylgruppen.

Veresterungskatalysatoren für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren sind handelsübliche organische oder anorganische Säuren oder auch saure Ionenaustauscher, wobei den in der Praxis häufig eingesetzten entsprechenden Verbindungen p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure besondere Bedeutung zukommt. Die Mengen des Veresterungskatalysators liegen beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Veresterungsgemisch.

Die Umsetzung der Reaktanten wird vorzugsweise bei Sumpftemperaturen von wenigstens etwa 90 °C und insbesondere von wenigstens etwa 100 °C durchgeführt. Besonders geeignet ist der Temperaturbereich bis etwa 150 °C. Dabei kann unter Normaldruck, zweckmäßigerweise aber auch unter abgesenktem Druck gearbeitet werden. Beim Arbeiten mit vermindertem Druck kann in einer besonderen Ausführungsform der Druck in Richtung auf niedrigere Drucke stufenweise oder auch kontinuierlich verringert werden.

Durch die Möglichkeit unter vergleichsweise scharfen Veresterungsbedingungen und gleichzeitig vermindertem Druck zu arbeiten, wird die Reaktionsdauer gegenüber bisher beschriebenen Verfahren stark abgekürzt. So können im erfindungsgemäßen Verfahren Umsatzausbeuten von wenigstens 90 % der Theorie und vorzugsweise von wenigstens etwa 94 % der Theorie im Tempe-

. . .



- 7 -

raturbereich von etwa 100 bis 140 °C bei einer Reaktionsdauer von nicht mehr als etwa 10 Stunden und vorzugsweise von nicht mehr als etwa 8 Stunden erzielt werden. Gleichwohl fallen die Reaktionsprodukte als hellfarbige oder durch eine einfache Nachbehandlung wirkungsvoll zu reinigende stabilisierte Masse an.

Das den sauren Veresterungskatalysator enthaltende Reaktionsrohprodukt wird einer nachfolgenden Neutralisation unterworfen. Diese Neutralisation kann unter bekannten Naßbedingungen, beispielsweise durch Einsatz von wäßrigen Soda- und gegebenenfalls Natriumchlorid enthaltenden Lösungen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird allerdings das den sauren Katalysator enthaltende Reaktionsrohprodukt einer trockenen Neutralisation unterworfen. Geeignete trockene Neutralisationsmittel sind die Oxide und/oder Hydroxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und/oder des Aluminiums. Besonders geeignet sind zur Trockenneutralisation entsprechende Verbindungen des Magnesiums bzw. des Calciums.

(Meth)acrylsäure und die Alkohole können für die Veresterung in äquivalenten Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Bei den mehr als zweiwertigen Alkoholen ist es allerdings auch ohne weiteres möglich, nur einen Teil der Hydroxylgruppen zu verestern. Zur Vollveresterung kann es zweckmäßig sein, die Säurekomponente in leichtem Überschuß über die zur Veresterung der Hydroxylgruppen erforderliche stöchiometrische Menge einzusetzen. Ein solcher Überschuß kann wenigstens etwa 10 Mol-% ausmachen. Nach Abschluß der Reaktion kann gewünschtenfalls zusätzlich ein Inhibitor dem Reaktionsprodukt beigemischt werden.

Treten bei der Herstellung der Reaktionsprodukte unter den erfindungsgemäßen drastischen Veresterungsbedingungen dann doch einmal leichte Farbverschlechterungen im Reaktionsprodukt auf, so lassen sich diese problemlos durch eine Nachbehandlung

. . .

mit Entfärbungsmitteln beseitigen. Ein geeignetes Entfärbungsmittel ist beispielsweise Aluminiumoxid.

## B e i s p i e l e

Beispiel 1

324,0 g Acrylsäure, 368,2 g eines ethoxylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 680 mg KOH/g Substanz), 24,2 g p-Toluolsulfonsäure und 1,38 g D,L-alpha-Tocopherol (Fa. Merck, 2260 ppm bezogen auf die Produktmenge) wurden in einen 1-Liter-Dreihalskolben eingewogen.

Unter Durchleiten eines Luft/Stickstoff-Gemisches (5 Vol-% O<sub>2</sub>; 40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer konstanten Badtemperatur von 145 °C und einer maximalen Sumpftemperatur von 140 °C betrug die Veresterungszeit 4 Stunden.

## Rohprodukt Daten:

Säurezahl:	20,3 mg KOH/g
OH-Zahl:	19,7 mg KOH/g
Umsatz:	95,0 %
Gardner Farbzahl:	7 - 8
H <sub>2</sub> O-Gehalt:	0,12 %

Das Rohprodukt wurde mit 700 ml 10 Gew.-%iger wäßriger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, im Vakuum bei 40 mbar und 80 °C 3 Stunden getrocknet und anschließend filtriert.

## Produkt Daten:

Säurezahl:	< 1 mg KOH/g
OH-Zahl:	43 mg KOH/g
Gardner Farbzahl:	3 - 4
H <sub>2</sub> O-Gehalt:	0,31 %

. . .

Beispiel 2

324,0 g Acrylsäure, 368,2 g eines ethoxylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 680 mg KOH/g Substanz), 24,2 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 1-Liter-Kolben eingewogen und mit 1,22 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel, 2000 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten eines Luft/Stickstoff-Gemisches (5 Vol-% O<sub>2</sub>; 40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer konstanten Badtemperatur von 125 °C und einer maximalen Sumpftemperatur von 120 °C betrug bei einem Druck von 700 mbar die Veresterungszeit 4 Stunden.

## Rohprodukt Daten:

Säurezahl: 17,0 mg KOH/g  
OH-Zahl: 33,6 mg KOH/g  
Umsatz: 91,4 %  
Gardner Farbzahl: 7 - 8  
H<sub>2</sub>O-Gehalt: 0,16 %

Das Rohprodukt wurde mit 1400 g wäßriger 16 Gew.-% NaCl/4 Gew.-% NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, im Vakuum bei 40 mbar und 80 °C 2 Stunden getrocknet und anschließend filtriert.

## Produkt Daten:

Säurezahl: < 1 mg KOH/g  
OH-Zahl: 43 mg KOH/g  
Gardner Farbzahl: 5 - 6  
H<sub>2</sub>O-Gehalt: 0,42 %

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Änderung, daß anstelle des 2000 ppm Alpha-Tocopherols 5000 ppm eines Misch-Tocopherols (Fa. Henkel) verwendet wurde.

- 11 -

## Rohprodukt Daten:

Säurezahl: 33,1 mg KOH/g  
OH-Zahl: 27,8 mg KOH/g  
Umsatz: 92,9 %  
Gardner Farbzahl: 12  
H<sub>2</sub>O-Gehalt: 0,18 %

Das Rohprodukt wurde wie in Beispiel 1 aufgearbeitet.

## Produkt Daten:

Säurezahl: < 1 mg KOH/g  
OH-Zahl: 39 mg KOH/g  
Gardner Farbzahl: 5 - 6  
H<sub>2</sub>O-Gehalt: 0,25 %

Beispiel 4

1559,5 g Acrylsäure, 1521,0 g eines ethoxylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 665 mg KOH/g Substanz) und 107,8 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 4,12 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel, 1650 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Acrylsäureüberschuß-Abtrennung durchgeführt. Bei einer maximalen Sumpftemperatur von 105 °C betrug die Veresterungszeit 6 Stunden bei einem Druck von 400 mbar.

## Rohprodukt Daten:

Säurezahl: 24,9 mg KOH/g  
OH-Zahl: 23,5 mg KOH/g  
Umsatz: 93,9 %  
Gardner Farbzahl: 11  
H<sub>2</sub>O-Gehalt: 0,25 %

. . .

-12 -

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 102,1 g festen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 1,5-stündigem Rühren bei 80 °C und 50 mbar neutralisiert.

## Produktdaten:

Säurezahl:  $< 1 \text{ mg KOH/g}$ 

OH-Zahl: 26,5 mg KOH/g

Gardner Farbzahl: 3 - 4

 $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt: 0,18 %

Tabelle 1: Substanzveresterung mit Vitamin E Inhibierung

Inhibitor/In- hibitormenge ppm	Reaktionsbedingun- gen		Gardner Farbzahl des Produktes		Umsatz *1 %
	T °C	p mbar			
DL-alpha-Toco- pherol (Fa. Merck)					
5000	140	1013	5-6	*2	93,8
2260	140	1013	3-4	*3	95,0
Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel)					
10000	140	1013	7-8	*3	93,1
5000	120	700	7-8	*2	92,5
2000	120	700	5-6	*2	91,4
1650	105	400	3-4	*4	93,9
1000	105	400	4-5	*4	92,5
500	105	400	4-5	*4	93,3
300	105	400	3-4	*4	93,1
Misch-Tocopherol (Fa. Henkel)					
10000	140	1013	9-10	*2	91,3
5000	120	700	5-6	*3	92,9
2000	120	700	5-6	*3	93,8

\*1 Umsatz bezogen auf die OH-Zahl

\*2 Wäsche des Rohproduktes mit 4 Gew.-%  
Natriumhydrogencarbonat/16 Gew.-% Natriumchlorid wäßriger  
Lösung und anschließende Trocknung

. . .

-14 -

- \*3 Wäsche des Rohproduktes mit 10 Gew.-% Natriumcarbonat-Lösung und anschließende Trocknung
- \*4 Neutralisation des Rohproduktes mit festem Calciumhydroxid (2facher equimolarer Überschuß bezogen auf die Säurezahl)

#### Beispiel 5

1559,5 g Acrylsäure, 1521,0 g eines ethoxylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 665 mg KOH/g Substanz) und 107,8 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 4,99 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel, 2000 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Acrylsäureüberschuß- und Wasser-Abtrennung durchgeführt. Bei einer Sumpftemperatur von 105 °C betrug die Veresterungszeit 6 Stunden bei einem Druck von 400 mbar.

#### Rohprodukt-daten:

Säurezahl:	26,3 mg KOH/g
OH-Zahl:	24,8 mg KOH/g
Umsatz:	94,2 %
Gardner Farbzahl:	10
H <sub>2</sub> O-Gehalt:	0,18 %

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 107,8 g festem Ca(OH)<sub>2</sub> und 1,5-stündigem Rühren bei 80 °C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

#### Produkt-daten:

Säurezahl:	< 1 mg KOH/g
OH-Zahl:	27,0 mg KOH/g
Gardner Farbzahl:	3 - 4
H <sub>2</sub> O-Gehalt:	0,17 %

. . .



-15 -

Zur Verbesserung der Produktfarbe wurde das Produkt mit 240 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch) 2 Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Säurezahl: < 1 mg KOH/g  
OH-Zahl: 28,0 mg KOH/g  
Gardner Farbzahl: < 1

#### Beispiel 6

1320,0 g Acrylsäure, 1861,7 g eines propoxylierten Neopentylglycols (OH-Zahl: 460 mg KOH/g Substanz) sowie 111,4 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 5,37 g alpha-Tocopherol (Fa. Henkel, 2000 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasser- und Acrylsäureüberschuß-Abtrennung durchgeführt. Bei einer Sumpftemperatur von 105 °C betrug die Veresterungszeit 6 Stunden bei einem Druck von 400 mbar.

#### Rohprodukt-daten:

Säurezahl: 31,0 mg KOH/g  
OH-Zahl: 18,0 mg KOH/g  
Umsatz: 94,6 %  
Gardner Farbzahl: 8  
 $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt: 0,21 %

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 114 g festem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 2-stündigem Rühren bei 80 °C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

#### Produkt-daten:

Säurezahl: < 1 mg KOH/g  
OH-Zahl: 21,0 mg KOH/g

. . .

-16 -

Gardner Farbzahl: 3  
 $H_2O$ -Gehalt: 0,17 %

Zur Verbesserung der Produktfarbe wurde das Produkt mit 260 g  $Al_2O_3$  (basisch) 2 Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Säurezahl: < 1 mg KOH/g  
 OH-Zahl: 21,0 mg KOH/g  
 Gardner Farbzahl: < 1

#### Tabelle 2

Entfärbungswirkung von  $Al_2O_3$  (basisch) bei der Substanzveresterung mit Vitamin E-Inhibierung

Trimethylolpropan + 3 EO-triacrylat/Farbzahl vor der Reinigung  
 Gardner 3 - 4

$Al_2O_3$ Menge Gew.-% bez. auf Produktmenge	Gardner Farbzahl
---	------------------

5	2 - 3
10	1
15	< 1
20	< 1

Neopentylglycol + 2 PO-diacrylat/Farbzahl vor der Reinigung  
 Gardner 3

5	2
10	1
15	< 1
20	< 1

. . . .

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von sterisch gehinderten Phenolverbindungen als Polymerisationsinhibitoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als sterisch gehinderte Phenolverbindungen Tocopherole und dabei bevorzugt wenigstens anteilsweise alpha-Tocopherol einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit bei Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen arbeitet, die wenigstens weitgehend frei sind von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln und daß das entstehende Kondensationswasser aus der Gasphase des Reaktionsraumes abgezogen wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktionsraum mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Gasstrom durchspült.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Luft oder einem an O<sub>2</sub>-abgereicherten Gasgemisch, insbesondere mit Stickstoff/Luft-Gemischen arbeitet.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung bei Sumpftemperaturen von wenigstens etwa 90 °C, vorzugsweise von wenigstens etwa 100 °C und insbesondere im Bereich bis etwa 150 °C durchgeführt wird, wobei bevorzugt wenigstens absatzweise bei vermindertem, gegebenenfalls stufenweise zunehmend vermindertem Druck, gearbeitet wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Inhibitoren in Mengen von 200 bis 10000 ppm, bevorzugt im Bereich von 300 bis 2000 ppm - jeweils bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches - eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion auf einen Umsatz von wenigstens 90 % der Theorie, vorzugsweise von wenigstens 94 % der Theorie geführt wird, wobei man bevorzugt im Temperaturbereich von etwa 100 bis 140 °C - gewünschtenfalls unter Vakuum - für eine Reaktionsdauer von nicht mehr als 10 Stunden, insbesondere von nicht mehr als 8 Stunden, arbeitet.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsrohprodukt einer trockenen Neutralisation - bevorzugt mit Oxiden und/oder Hydroxiden der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und/oder des Aluminiums - unterworfen wird.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die primär anfallenden Reaktionsprodukte einer abschließenden Behandlung mit Entfärbungsmitteln unterworfen werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/01548

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> C07C 69/54, C07C 67/08		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C07C 69/00, C07C 67/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	FR, A, 2316253 (BAYER) 28 January 1977, see page 1, line 29 - page 2, line 32; page 3, lines 12-35  -----	1
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
30 March 1990 (30.03.90)	04 May 1990 (04.05.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

EP 8901548  
SA 33472

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 24/04/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 2316253	28-01-77	DE-A- 2527005	13-01-77
		GB-A- 1489536	19-10-77
		JP-A- 52000220	05-01-77
		NL-A- 7605689	21-12-76
		SE-A- 7606932	19-12-76
		US-A- 4053504	11-10-77
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen. PCT/EP 89/01548

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C 07 C 69/54, C 07 C 67/08								
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup></div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border: 1px solid black; text-align: left;">Klassifikationssystem</th> <th style="border: 1px solid black; text-align: left;">Klassifikationssymbole</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Cl.<sup>5</sup></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">C 07 C 69/00, C 07 C 67/00</td> </tr> </table> <p style="text-align: center; font-size: small;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup></p>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Cl. <sup>5</sup>	C 07 C 69/00, C 07 C 67/00		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole							
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 07 C 69/00, C 07 C 67/00							
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; text-align: left;">Art*</th> <th style="width: 70%; border: 1px solid black; text-align: left;">Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; border: 1px solid black; text-align: left;">Betr. Anspruch Nr.<sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 10px;">           FR, A, 2316253 (BAYER) 28. Januar 1977,            siehe Seite 1, Zeile 29 - Seite 2,            Zeile 32; Seite 3, Zeilen 12-35   <div style="text-align: center;">-----</div> </td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>	A	FR, A, 2316253 (BAYER) 28. Januar 1977, siehe Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 32; Seite 3, Zeilen 12-35  <div style="text-align: center;">-----</div>	1
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>						
A	FR, A, 2316253 (BAYER) 28. Januar 1977, siehe Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 32; Seite 3, Zeilen 12-35  <div style="text-align: center;">-----</div>	1						
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: x-small;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>								
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>30. März 1990</b> </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <div style="text-align: center; font-size: large;">0 4. 05. 90</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           Internationale Recherchenbehörde  <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  <div style="text-align: center;">   <b>F.W. HECK</b> </div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>30. März 1990</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: large;">0 4. 05. 90</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;">   <b>F.W. HECK</b> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>30. März 1990</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: large;">0 4. 05. 90</div>							
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;">   <b>F.W. HECK</b> </div>							

# **ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 8901548  
 SA 33472

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 24/04/90

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A- 2316253	28-01-77	DE-A- 2527005	13-01-77
		GB-A- 1489536	19-10-77
		JP-A- 52000220	05-01-77
		NL-A- 7605689	21-12-76
		SE-A- 7606932	19-12-76
		US-A- 4053504	11-10-77
-----			

EPO FORM P0473

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**